

DOCKET NO.: 264170US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Satoshi MAE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/08837

INTERNATIONAL FILING DATE: July 11, 2003

FOR: VISCOSITY MODIFIER FOR PLASTISOL COMPOSITION, PLASTISOL COMPOSITION AND PRODUCT AND MOLDED PRODUCT USING THE SAME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-202431	11 July 2002
Japan	2003-131633	09 May 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/08837. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

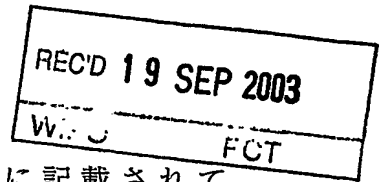
(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10/520854

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/08837

01.08.03



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月11日

出願番号  
Application Number: 特願2002-202431  
[ST. 10/C]: [JP 2002-202431]

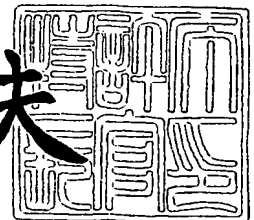
出願人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3072125

【書類名】 特許願

【整理番号】 P140043000

【提出日】 平成14年 7月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイ  
ヨン株式会社商品開発研究所内

【氏名】 前 学志

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイ  
ヨン株式会社商品開発研究所内

【氏名】 笠井 俊宏

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチゾル組成物、及び粘度調整剤

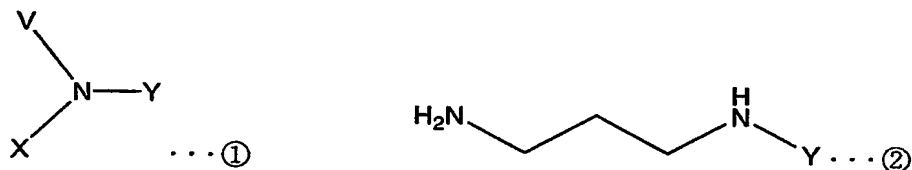
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル系重合体（A）、アミン系化合物（B）、及び可塑剤（C）を含有するプラスチゾル組成物。

【請求項 2】 アミン系化合物（B）が、アルキルアミン化合物である請求項 1 記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 3】 アミン系化合物（B）が、下記一般式①又は②で示されるいずれか少なくとも 1 種のアルキルアミン化合物である請求項 1 又は 2 記載のプラスチゾル組成物。

【化 1】



（但し、Y は炭素数が 6 ～ 28 のアルキル基を表す。V、X はそれぞれ炭素数 1 ～ 28 のアルキル基もしくは水素原子である。）

【請求項 4】 アミン系化合物（B）の含有量が、アクリル系重合体（A）100 質量部に対して 0.0001 ～ 30 質量部である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 5】

アミン系化合物（B）を含むプラスチゾル組成物用粘度調整剤。

【請求項 6】

25℃ 温度条件下における粘度低減率が 50% 以上である、請求項 5 記載のプラスチゾル組成物用粘度調整剤。

【請求項 7】

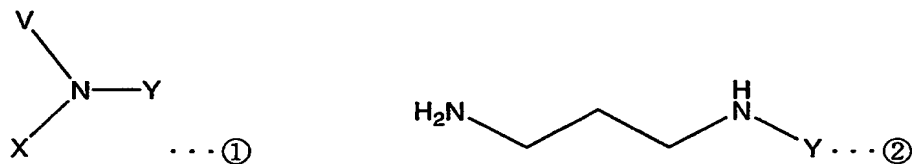
アミン系化合物（B）が、アルキルアミン化合物である請求項 5 記載のプラス

チゾル組成物用粘度調整剤。

【請求項 8】

アミン系化合物 (B) が、下記一般式①又は②で示されるいずれか少なくとも 1 種のアルキルアミン化合物である、請求項 5 又は 7 記載のプラスチゾル組成物用粘度調整剤。

【化 2】



(但し、Y は炭素数が 6 ～ 28 のアルキル基を表す。V、X はそれぞれ炭素数 1 ～ 28 のアルキル基もしくは水素原子である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラスチゾル組成物及びプラスチゾル組成物用粘度調整剤に関するものである。さらに詳しくは低粘度のアクリル系プラスチゾル組成物、及び非常に優れた粘度低減効果を発現するプラスチゾル用粘度調整剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

可塑剤を媒体とし重合体微粒子を分散させてなるプラスチゾルは、多岐にわたる工業分野において利用されており、その工業的価値は著大である。特に塩化ビニル重合体を用いたプラスチゾルは塩化ビニルゾル(以下、塩ビゾルと略記)として知られ、その優れた物性により、自動車用アンダーコート、自動車用ボディーシーラー、カーペットバックキング材、壁紙、床材、塗料、使い捨て手袋などの広い分野に利用されている。

【0003】

しかしながら、塩ビゾルを用いた製品は、これを廃棄焼却したときに塩化水素ガスを発生し、これが焼却炉を損傷することがかねてから問題となっていた。また、近年では、塩化水素ガスによる酸性雨の問題、さらには焼却時に発生する毒性が極めて高いとされるダイオキシンによる人体や、地球環境への影響が問題視されるようになってきた。

そこで、塩ビゾルと同等の物性を有し、かつ環境問題の少ない代替材料が期待されている。

#### 【0004】

##### 【本発明が解決しようとする課題】

近年、上記の問題を解決する材料として、例えば、特開平9-216984号公報や再公表特許WO00/01748号公報には、アクリル系重合体を可塑剤に分散させてなるアクリルゾルの提案がなされている。

これらの公報で提案されているアクリル系重合体及びアクリルゾルは、貯蔵時の粘度安定性と加熱硬化後の成形品又は硬化被膜の可塑剤保持性というプラスチックゾルに必要とされる基本的性能を満足しており、塩ビゾルを代替することが可能である。

しかしながら、前記アクリルゾルの初期粘度は塩ビゾルと比較するとまだなお高いという課題がある。

特に低粘度のプラスチックゾルを使用するロールコーティング等の加工方法には、前記アクリルゾルでは粘度が高いため使用し難いのが現状である。

#### 【0005】

プラスチックゾルの粘度を低下させる方法としては、一般に可塑剤を増量する方法が考えられるが、それを用いた硬化物は可塑剤がブリードアウトしやすい傾向にある。

また、プラスチックゾルの粘度を低下させるために希釈剤を添加する方法も考えられるが、希釈剤はVOCの抑制という観点から好ましくない。

そこで、可塑剤がブリードアウトせず、しかも希釈剤を使用せずにVOC規制対策を講じた、塩ビゾルの代替プラスチックゾルが求められているのが現状である。

#### 【0006】

**【課題を解決するための手段】**

すなわち本発明は、アクリル系重合体（A）、アミン系化合物（B）、及び可塑剤（C）を含有するプラスチック組成物、及びアミン系化合物（B）を含むプラスチック組成物用粘度調整剤にある。

**【0007】**

なお、本発明でいう低粘度とは、低粘度なプラスチックを用いるロールコーティング、ナイフコーティング、ラミネート接着、スラッシュ成形、ディップ成形、回転成形等のコーティング法や成形方法に適用可能な粘度を意味する。

具体的には、好ましくは25℃条件下において約10000cps以下の粘度のことを意味し、より好ましくは25℃条件下において5000cps以下の粘度を意味する。

**【0008】**

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のプラスチック組成物において用いるアクリル系重合体（A）は、可塑剤（C）中に分散可能であり、かつ加熱によりゲル化し、硬化被膜に所望する物性を付与するための成分である。

ここでいうアクリル系重合体（A）の物性は特に限定されるものではなく、可塑剤中での分散安定性や、貯蔵安定性等の所望するゾル性能や、塗布・成膜して得られる成形品の所望する物性に応じて適宜選択すればよい。

**【0009】**

例えば重合で得られた一次粒子が多数凝集した二次粒子構造や、それ以上の高次構造等が挙げられる。その場合の凝集状態は、一次粒子同士が強固に結合せず、緩く凝集している状態が好ましい。これは、可塑剤中に一次粒子の分散安定性に優れ、微細に均一分散が達成される為である。

**【0010】**

本発明に用いるアクリル系重合体（A）の形態は、粒子形状であれば特に限定されないが、粒子径が0.1～100μmの範囲であることが好ましい。粒子径が0.1μm以上であると、プラスチック組成物の貯蔵安定性の観点から好ましく、100μm以下であると粒子が沈殿せずに安定に分散するという観点から好

ましい。

### 【0011】

本発明において使用可能なアクリル系重合体（A）の粒子構造は、特に限定されず、単一構造、2層以上のコア／シェル構造、グラディエント構造等、公知の構造でよい。

その中でも、必要に応じてプラスチゾルにさらなる付加的な物性を導入することができることから、各層の組成が異なるコア／シェル構造又は複層構造や、粒子中心から粒子外層部に向かって樹脂組成が連続的に変化するグラディエント型構造が好ましい。

### 【0012】

さらにその中でも特に、中心から外側に向かって可塑剤に対して相溶性がある組成から非相溶性である組成に連続的に変化しているグラディエント型構造の粒子形状としたアクリル系重合体（A）を用いたプラスチゾル組成物は、貯蔵時において粘度の経時変化が低くなる傾向にあり、このプラスチゾル組成物を用いて得た物品又は硬化被膜は可塑剤のブリードアウトが極めて小さく、かつ該プラスチゾル組成物を用いて得られた成形品の強度が非常に高くなる傾向にある。

### 【0013】

本発明に用いるアクリル系重合体（A）を得るために使用可能な単量体の具体例としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート等の直鎖アルキルアルコールの（メタ）アクリレート類；あるいはシクロヘキシル（メタ）アクリレート等の環式アルキルアルコールの（メタ）アクリレート類；メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸2-サキシノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、メタクリル酸2-マレイノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸2-フタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリル酸2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル-2-



メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基含有モノマー；アリルスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー、2-（メタ）アクリロイキシエチルアシッドフォスフェート等のリン酸基含有（メタ）アクリレート類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート類；アセトアセトキエチル（メタ）アクリレート等のカルボニル基含有（メタ）アクリレート類、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート類；（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；アクリルアミド及びその誘導体として例えばジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等、さらにはスチレン及びその誘導体；酢酸ビニル、ウレタン変性アクリレート類；エポキシ変性アクリレート類；シリコーン変性アクリレート類等が挙げられる。

これらの単量体は、所望する性能に応じて適宜選択して、1種又は2種以上を併用して用いればよい。

#### 【0014】

本発明で用いるアクリル系重合体（A）の好ましい形態としては、炭素数が4以上の（メタ）アクリレート単量体を20質量%以上使用してなる重合体成分を、重合体全体の50質量%以上、少なくとも重合体（A）の任意の内層に含有するアクリル系重合体を挙げることができる。

なおここでいう「少なくとも重合体（A）の任意の内層に」とは、重合体がコア／シェル構造や多段構造などの多層構造をとる場合、最外層を除く任意の内層部を意味する。具体的には、重合体（A）が最も代表的な例であるコア／シェル構造の場合はコア部のことを指す。また、重合体（A）が3層構造の場合には、最外層である3層目を除いた1層目及び1又は2層目のことを指す。

この重合体成分が粒子の内層に存在することが好ましい理由は、プラスチック

組成物の貯蔵安定性が向上するためである。

#### 【0015】

炭素数4以上の（メタ）アクリレート単量体は、それを重合してなる重合体のガラス転移温度及び溶解度パラメーターを低下させる作用を示す。したがってこれを20質量%以上共重合してなる重合体成分は、可塑剤による可塑化効率が高く、これより得られる被膜の低温伸度などを向上させる効果が発現する。この効果は、この重合体成分が重合体（A）中の50質量%以上を占める場合には特に顕著であり、50質量%より少ない場合には得られる被膜の低温伸度が大幅に向上しない傾向にある。また炭素数が4より小さい場合にはこの低温伸度の向上効果が十分に発現しない傾向にある。

#### 【0016】

また、本発明で用いるアクリル系重合体（A）は、好ましくはメチルメタクリレート（MMA）を80質量%以上使用してなる重合体成分を、重合体全体の20質量%以上、少なくとも重合体（A）の最外層に含有するアクリル系重合体を挙げることができる。

ここでいう「少なくとも粒子の最外層に」とは、重合体がコア／シェル構造や多層構造などの多層構造をとる場合、最外層と必要に応じてそれ以外の内層部を意味する。

この重合体成分が重合体の最外層に存在することが好ましい理由は、プラスチック組成物の貯蔵安定性が向上するためである。

メチルメタクリレートは、重合体のガラス転移温度及び溶解度パラメーターを上昇させる作用を示す。したがってこれを80質量%以上共重合してなる重合体成分は、可塑剤による可塑化効率が低く、これより得られるプラスチック組成物の貯蔵安定性を向上させる効果を発現する。この効果は、この重合体成分が重合体（A）中の20質量%以上を占める場合には特に顕著であり、20質量%より少ない場合には貯蔵安定性は大幅に向上しない傾向にある。

#### 【0017】

本発明の構成成分であるアクリル系重合体（A）の製造方法は特に限定されず、例えば乳化重合法、ソープフリー重合法、懸濁重合法、微細懸濁重合法、分散

重合法等の重合方法によって得られたラテックスを、(湿式)凝固法、スプレードライ法等の公知の方法で粉体化してアクリル系重合体(A)を得ればよい。

その中でも、特に前記コア/シェル構造やグラディエント型構造等の構造制御された重合体粒子を得るには、製造が容易であることから乳化重合やソープフリー重合が特に好ましい。

#### 【0018】

本発明に用いるアミン系化合物(B)は、(B)成分以外の(A)成分と(C)成分を含む混合物の粘度を、低減させるために用いる成分である。

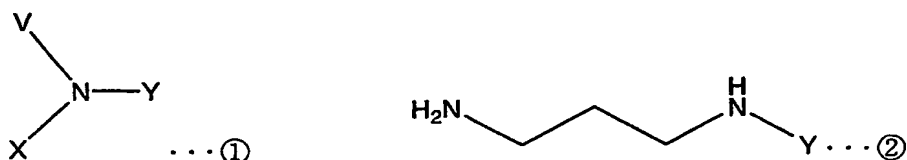
#### 【0019】

本発明で用いるアミン系化合物(B)の具体例として、例えばドデシルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン等の脂肪族第1級アミン；ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジヤシアルキルアミン、ジオレイルアミン等の脂肪族第2級アミン；ドデシルジメチルアミン、オクタデシルジメチルアミン、ジオレイルメチルアミン等の脂肪族第3級アミン；N-ヤシアルキル-1,3-ジアミノプロパン、N-オレイル-1,3-ジアミノプロパン等のアルキルジアミン；芳香族アミン誘導体；脂環式アミン誘導体等が挙げられる。

この中でも、粘度低減効果という点から、アルキルアミン化合物が好ましく、直鎖のアルキルアミン化合物がより好ましく、下記一般式①又は②で示されるアルキルアミン化合物のうちいずれか少なくとも1種が特に好ましい。

#### 【0020】

#### 【化3】



(但し、Yは炭素数が6～28のアルキル基を表す。V、Xはそれぞれ炭素数1～28のアルキル基もしくは水素原子である。)

## 【0021】

その中でも、特にX、Y、Vのアルキル基の炭素数が28以下で、炭素数6以上のアルキル基を一つ以上有するアミン系化合物が好ましい。

炭素数が28より多いアルキル基を有するアミン系化合物は、常温で固体となる傾向にあり、プラスチック配合時の取り扱いが困難になる傾向にある。またその炭素数が6よりも少ないアルキル基を有さないアミン系化合物を用いたプラスチック組成物は、粘度低下効果が十分ではない傾向にある。

## 【0022】

本発明においてアミン系化合物(B)の含有量は、アクリル系重合体(A)100質量部に対して下限値は0.0001質量部以上が好ましく、0.005質量部以上がより好ましい。また上限値はアクリル系重合体(A)100質量部に対して30質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。

アミン系化合物(B)の含有量が0.0001質量部以上の場合には、得られるプラスチック組成物の粘度低減効果が十分に発現する傾向にある。そのため低粘度のプラスチックが必要とされるカレンダー加工方法等を採用する場合に好適な組成物となる。

一方、アミン系化合物(B)の含有量が30質量部以下の場合には、プラスチック組成物を用いて得られる成形品の耐黄変性が良好となる傾向にある。そのため、壁紙、塗料、玩具など意匠性や耐黄変性を重要視する用途や透明な成形物又は被膜を得る場合に好適な組成物となる。

## 【0023】

本発明において用いる可塑剤(C)は、公知の可塑剤を使用すればよく特に限定されるものではない。

## 【0024】

可塑剤(C)の具体例としては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジヘキシルア

ジペート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート等のアジピン酸エステル系可塑剤；トリメチルホスフェート、トリエチルオスフェート、トリブチルホスフェート、トリー-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；トリー-2-エチルヘキシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル系可塑剤；ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等のセバチン酸エステル系可塑剤；ポリ-1, 3-ブタンジオールアジペート等の脂肪族系ポリエステル可塑剤；エポキシ化大豆油等のエポキシ化エステル系可塑剤；アルキルスルホン酸フェニルエステル系可塑剤；脂環式二塩基酸エステル系可塑剤等が挙げられる。

#### 【0025】

これらの可塑剤は、必要に応じて1種で又は2種以上を混合して用いることができ、またその配合量も所望に応じて適宜変更すればよい。

#### 【0026】

本発明において可塑剤（C）の含有量は、アクリル系重合体（A）100質量部に対して、下限値は50質量部以上が好ましく、70質量部以上がより好ましい。また上限値は1000質量部以下が好ましく、200質量部以下がより好ましい。

可塑剤（C）の含有量が1000質量部以下のプラスチック組成物は、成膜後に被膜から可塑剤がブリードアウトしにくい傾向にある。また可塑剤（C）の含有量が50質量部以上のプラスチック組成物はアミン系化合物（B）による粘度低減効果が十分に発揮する傾向にある。

#### 【0027】

本発明のプラスチック組成物を調製する方法は特に限定されるものではなく、アクリル系重合体（A）、アミン系化合物（B）、可塑剤（C）及び必要に応じて適宜その他の添加剤等を配合し、公知の方法で適宜混合して調製すればよい。

具体例としては、例えばアミン系化合物（B）を予め可塑剤（C）中に分散さ

せた混合物中に、アクリル系重合体（A）及び必要に応じてその他の添加剤等を配合して調製してもよいし、予め可塑剤とアクリル系重合体（A）及び必要に応じてその他の添加剤等を配合してからアミン系化合物（B）を配合し調製しても良い。

また、アクリル系重合体（A）を重合した後のラテックス中に、アミン系化合物（B）を添加し噴霧乾燥するなどして、あらかじめアクリル重合体樹脂中にアミン系化合物（B）を含有させておくことも可能である。

#### 【0028】

本発明のプラスチゾル組成物には、必要に応じてさらに炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、パーライト、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪砂、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、ガラス粉末、酸化アルミニウム、フレイアッシュ、シラスバルーンなどの充填材を配合してもよい。

#### 【0029】

また、本発明のプラスチゾル組成物には更に必要に応じて、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、さらにミネラルターペン、ミネラルスピリット等の希釈剤、さらに消泡剤、防黴剤、防臭剤、抗菌剤、界面活性剤、滑剤、紫外線吸収剤、香料、発泡剤、レベリング剤、接着剤等、各種添加剤を適宜配合してもよい。

#### 【0030】

このような添加剤を配合したアクリルゾル組成物は、成形材料として使用することができる。

例えば、発泡剤又は発泡剤とその分解促進剤を配合することで発泡性プラスチゾルとし、これを加工することで発泡床材とすることができる。

この発泡床材には、さらに種々の付加価値を付与することができる。具体的には例えば、軽量性、高クッション性、防音性、断熱性、高級感、耐磨耗性等を付与することが可能であるが、これらに限定されるものではなく、一般的に発泡により付与される性能を含む。

#### 【0031】

発泡剤の具体例としては、例えばアゾジカルボンアミド（ADCA）やアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等のアゾ系化合物、N'、N-ジニトロソペ

ンタメチレンテトラミン (DPT) 等のニトロソ化合物、p-トルエンスルホニルヒドラジド (TSH) や p, p'-オキシビス (ベンゼンスルホヒドラジド) (OBSh) 等のスルホニルヒドラジド系などの有機系化学発泡剤や、炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ ) 等の無機系化学発泡剤等が挙げられる。また揮発性化合物を包含したマイクロカプセル型発泡剤なども利用可能であるが、これらの例に限定されるものではない。

#### 【0032】

また分解促進剤としては特に限定されず、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、炭酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム等の各種金属塩、尿素、カーボンブラック等を挙げることができる。

#### 【0033】

本発明のプラスチゾル組成物は、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を混合し、公知の方法により攪拌・混合して調製すればよい。

この攪拌時に使用する機器としては、特に限定されないが、例えば Pony mixer、Change-can mixer、Hobert mixer、プラネタリーミキサー、バタフライミキサー、らいかい機、ニーダー等が挙げられる。

#### 【0034】

本発明のプラスチゾル組成物は、被覆材料としても成形材料としても使用可能であり、その塗布方法や成形方法は特に限定されない。

#### 【0035】

例えば本発明のプラスチゾル組成物を被覆材料として使用する場合には、例えばディップコーティング法、スプレーコーティング法、ナイフコーティング法、ロールコーティング法、カーテンフローコーティング法、刷毛塗り塗装法、静電塗装法等のコーティング法等の塗布方法で基材へ塗布すればよい。

#### 【0036】

また、本発明のプラスチゾル組成物を成形材料として使用する場合には、例えばディップモールドイング法、キャストモールドイング法、スプラッシュモールドイング法、ローテーションモールドイング法等の成形方法により成形すれば

よい。

その後、プラスチゾルの塗膜を、加熱することによりゲル化させて成膜すれば、目的とする被膜又は成形品が得られる。

#### 【0037】

このように、本発明のプラスチゾル組成物を用いれば、壁紙、ビニル鋼板、自動車用被覆材等の被覆材料や、ビニルレザー、人形、玩具、手袋、床材、スポンジ製品、自動車部品、産業機械部品等の成形材料を得ることができる。

#### 【0038】

本発明のもう一つの発明は、アミン系化合物を含むプラスチゾル用粘度調整剤にある。

なお、ここでいうプラスチゾルとは可塑剤中に重合体を分散させてなる混合物を意味する。

本発明者らは、特にアクリル系プラスチゾルが、塩ビゾルと比較して高粘度である理由は、アクリル系重合体の粒子同士の相互作用で構造粘性を作りやすいことが原因の一つであると考えた。

そこで、本発明者らは、プラスチゾル組成物中のアクリル系重合体の粒子表面に、アミン系化合物を吸着させたところ、該重合体の粒子同士の相互作用は生じず、大幅に粘度が低減することを見出した。

#### 【0039】

このようにアミン系化合物を粘度調整剤として用いれば、従来のように可塑剤を多量に使用する場合に比べ、可塑剤の含有量を非常に少量とすることが可能となる。

さらに、アミン系化合物はプラスチゾル組成物の成膜時に成膜成分となるため、被膜からブリードアウトしないという優れた特徴を有する。

そこで、従来のように可塑剤を多量に含有するプラスチゾル組成物と比較すると、本発明の粘度調整剤を含有するプラスチゾル組成物から形成した被膜は、被膜中に存在する可塑剤量が非常に少ないため、被膜からの可塑剤のブリードアウトを著しく低減させることが可能となる。

また、本発明の粘度調整剤を用いれば、希釈剤を用いなくてもプラスチゾル組



成物の粘度を効率的に低減させることも可能となる。

#### 【0040】

アミン系化合物の具体例としては、例えば前記したアミン系化合物（B）を挙げることができる。

アミン系化合物は、プラスチック組成物の粘度を非常に低減させる効果を有する。

アミン系化合物によるプラスチック組成物の粘度低減効果の割合は、添加するプラスチック組成物の種類により異なる。

アミン系化合物を配合する前よりも粘度低減率が50%以上となる場合には、ロールコーティング、ナイフコーティング、ラミネート接着、スラッシュ成形、ディップ成形、回転成形等を行う場合にも可塑剤や希釈剤を多量に用いることなく低粘度なプラスチック組成物を容易に得ることが可能になる。

#### 【0041】

なお本発明でいう粘度低減率とは、アミン系化合物を配合した後のプラスチック組成物の粘度を、アミン系化合物を配合する前のプラスチック組成物の粘度で除して100をかけた値である。なお、粘度の測定条件は25℃条件下である。

#### 【0042】

本発明の粘度調整剤をプラスチック組成物中に含有させる場合、その含有量は特に限定されず、プラスチック組成物の種類に応じて適量使用すればよく、前記したアミン系化合物（B）の使用量範囲であることが好ましい。

#### 【0043】

##### 【実施例】

以下本発明について、実施例を用いて具体的に説明する。

なお、実施例中の重合体粒子の調製方法、成膜方法、及び各種評価方法は下記の通りである。

また、実施例中の部は全て質量部を意味する。

#### 【0044】

##### <重合体粒子の調製方法>

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した2リットルの

4つ口フラスコに純水500gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート25.0g、n-ブチルアクリレート20.0gを入れ、200rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、10.0gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.25gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始した。そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、樹脂分散液を得た。

引き続きこの樹脂分散液に対して、表1に示すモノマー乳化液(M1)～(M3)を150g/hrの速度で滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、樹脂分散液を得た。

得られた樹脂分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤーを用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、粉末状の重合体粒子(A1)～(A3)を得た。

#### 【0045】

##### <プラスチック組成物の粘度>

プラスチック組成物を25℃の恒温槽で3時間保温した後、EHD型粘度計(株)東京計器製、製品名:EHD型粘度計、ローター:特殊コーン(円錐角度3度))を用いて、回転数1rpmにおいて1分後の粘度(単位:Pa・s)を測定した。測定した粘度を下記の通り分類し、表中に示した。

◎:5000mPa・s未満

○:5000mPa・s以上8000mPa・s未満

△:8000mPa・s以上10000mPa・s未満

×:10000mPa・s以上

#### 【0046】

##### <成膜条件>

ナイフコーターを用いて、成膜後の膜厚0.5mmとなるようにガラス板(厚さ2mm)上にプラスチック組成物を塗布し、130℃で20分間加熱し成膜した。

#### 【0047】

##### <被膜の非ブリードアウト性>

被膜を室温で1週間放置後の被膜外観を目視と触感にて評価した。

○：ブリード無し

×：ブリード有り

#### 【0048】

##### <実施例1>

重合体粒子(A) 100部、第1級アミン(ライオン(株)、商品名:アーミン8D)を2部、ジイソノニルフタレート(DINP) 80部を計量し、真空ミキサー((株)シンキー製、製品名:ARV-200)にて10秒間大気圧(760mmHg)で混合した後、引き続き20mmHgに減圧して50秒間混合し、均一なプラスチゾル組成物を得た。得られたプラスチゾル組成物の粘度は4800mPa・sであった。

#### 【0049】

##### <実施例2～14、比較例1～6>

表2～表5記載の組成及び配合とする以外は、実施例1と同様にして均一なプラスチゾル組成物を得た。得られた調製したプラスチゾル組成物の粘度は、表2～表5に示す。

#### 【0050】

##### 実施例の考察

##### <実施例1～6、比較例1>

表2に示す実施例1～3は直鎖でアルキル基長の異なる第1級アミンを配合した例で、実施例4、5はそれぞれ直鎖の第3級アミンとアルキルジアミンを配合した例で、実施例6は複素6員環構造をもつアミン系化合物を配合した例である。

これらの比較のため、アミン系化合物を配合しない以外は実施例1～6と同一の重合体粒子と可塑剤を用いた比較例1を示した。

これら実施例1～6について比較例1と比較すると、アミン系化合物の添加によるプラスチゾル組成物の粘度低減効果は非常に優れていた。

特に、比較例1と実施例3で比較すると、実施例3の場合には粘度低減率が19%と非常に優れていた。

## 【0051】

## &lt;実施例 7～10&gt;

表 3 に示す実施例 7～10 は、アミン系化合物の添加量を変更させた場合のプラスチック組成物の粘度変化を示す例である。これらの実施例を比較例 1 と比較したところ、いずれの実施例においても優れた粘度低減効果を確認することができた。

## 【0052】

## &lt;実施例 11～12、比較例 3～4&gt;

表 4 に示す実施例 11～12 は可塑剤の種類を変更した例である。

実施例 11 は比較例 3 と、実施例 12 は比較例 4 とそれぞれ比較したところ、本願発明は可塑剤に左右されず、粘度低減効果が発現することを確認した。

## 【0053】

## &lt;実施例 13～14&gt;

表 5 に示す実施例 13～14 はアクリル系重合体の種類を変更した例である。実施例 13 は高いガラス転移温度である重合体粒子を用いた例で、実施例 14 は官能基を有さない重合体からなる重合体粒子を用いた例である。

## 【0054】

## 【表 1】

重合体 粒子		モノマー乳化液の組成 (%)					重合体粒子 の T <sub>g</sub> (°C)
		MMA	i-BMA	MMA	純水	乳化剤	
(A1)	(M1)	470	280	10	400	7.5	77.4
(A2)	(M2)	750	—	10	400	7.5	105.7
(A3)	(M3)	750	—	—	400	7.5	105.0

## 【0055】

なお、表 1 中の略記は下記の通りである。

乳化剤：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム

MMA：メチルメタクリレート

i-BMA：イソブチルメタクリレート

MAA:メタクリル酸

【0056】

【表2】

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
組成	(A) 重合体粒子(A1)	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	(B) アーミン8D	2							
	アーミン12D		2						
	アーミン18D			2					
	アーミンM2O				2				
	デュオミンOX					2			
	ヒリジン						2		
(C)	DINP	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0	1 1 0
プラスチック組成物の 粘度(mPa・s)		4800 ◎	4000 ◎	3600 ◎	5000 ○	4500 ◎	8200 △	19000 ×	4500 ◎
粘度低減率(%)		2 5	2 1	1 9	2 6	2 4	4 3	-	-
被膜の非フリットアウト性		○	○	○	○	○	○	○	×

【0057】

【表3】

			実施例			
			7	8	9	1 0
組成	(A) 重合体粒子(A1)		1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	(B) アーミン12D		0.005	0.01	5	8
	(C) DINP		8 0	8 0	8 0	8 0
プラスチック組成物の 粘度(mPa・s)			8800 △	7900 ○	3500 ◎	3200 ◎
粘度低減率(%)			4 6	4 2	1 8	1 7
被膜の非フリットアウト性			○	○	○	○

【0058】

【表 4】

			実施例		比較例	
			1 1	1 2	3	4
組成	(A)	重合体粒子(A1)	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	(B)	アミン 1 2 D	2	2		
	(C)	D O P	8 0		8 0	
		メザモール		8 0		8 0
プラスチック組成物の 粘度 (m P a ・ s)			3000 ◎	2800 ◎	17700 ×	12800 ×
粘度低減率 (%)			1 7	2 2	—	—
被膜の非フリットアウト性			○	○	○	○

【0059】

【表 5】

			実施例		比較例	
			1 3	1 4	5	6
組成	(A)	重合体粒子(A2)	1 0 0		1 0 0	
		重合体粒子(A3)		1 0 0		1 0 0
	(B)	アミン 1 2 D	2	2		
	(C)	D I N P	8 0	8 0	8 0	8 0
プラスチック組成物の粘度 (m P a · s)			6700 ○	3800 ○	21700 ×	17900 ×
粘度低減率 (%)			3 1	2 1	—	—
被膜の非フリットアウト性			○	○	○	○

【0060】

なお、表 2～5 中の略記は下記の通りである。

アミン 8 D：直鎖の第 1 級アミン（一般式①の構造：アルキル基の平均炭素数 8、ライオン（株）製）

アミン 1 2 D：直鎖の第 1 級アミン（一般式①の構造：アルキル基の平均炭素数 12、ライオン（株）製）

アミン 1 8 D：直鎖の第 1 級アミン（一般式①の構造：アルキル基の平均炭素数 18、ライオン（株）製）

アミン M<sub>2</sub>O：直鎖の第 3 級アミン（一般式①の構造：アルキル基の炭素数が 14～18、ライオン（株）製）

デュオミンOX：直鎖のアルキルジアミン（一般式②の構造：アルキル基の平均炭素数18、ライオン（株）製）

DINP：ジイソノニルフタレート

DOP：ジ-2-エチルヘキシルフタレート

メザモール：アルキルスルホン酸フェニルエステル（バイエル（株）製）

### 【0061】

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明のプラスチック組成物は、非常に低粘度であり、現在塩ビゾルが使用されているどの加工方法にも対応でき、塩ビゾルの代替品として非常に有用なものである。よって、本発明の工業的意義及び地球環境保全にもたらす効果は非常に顕著である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非ブリードアウト性に優れた被膜を形成可能な、可塑剤の含有量が少量で希釈剤が不含有である低粘度なプラスチック組成物を得る。

【解決手段】 アクリル系重合体（A）、アミン系化合物（B）及び可塑剤（C）を含有するプラスチック組成物を用い、これを塗布後、加熱してゲル化させれば、非ブリードアウト性に優れた被膜が得られる。また、アミン系化合物（B）を粘度調整剤として用いれば、該（B）成分を用いる前よりプラスチック組成物の粘度を非常に低減できる。

【選択図】 なし



特願 2002-202431

出願人履歴情報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日

1998年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名

三菱レイヨン株式会社